

Kontaminující látky

vstup do potravin (neúmyslný)

- zemědělská prvovýroba
- znečištění životního prostředí
- skladování, doprava, prodej
- technologické a kulinární zpracování

klasifikace

- kontaminanty primární (exogenní) **vnější zdroje**
- kontaminanty sekundární (endogenní) **vznik v potravině**

zdroje kontaminace

zemědělská produkce

- používání pesticidních přípravků
- hnojení
- imise, emise
- použití závlivkové povrchové vody
- napadení mikroorganismy, zejména plísněmi
- veterinární ošetření

skladování a zpracování

- posklizňová aplikace pesticidů
- vznik z relativně netoxických pesticidů
- napadení mikroorganismy
- technologické či kulinární úpravy
- penetrace aditiv z plastů

kritéria hodnocení

- **potenciální rizika a závažnost negativních účinků na zdraví člověka**
- **frekvence případů, kdy daná cizorodá látka byla prokázána jako příčina intoxikací lidí či zvířat**
- **častý výskyt v potravinách představujících důležité položky potravního koše**
- **perzistence a četnost výskytu daného kontaminantu v prostředí, možná konverze na produkty s vyšší toxicitou, schopnost akumulace v potravním řetězci člověka**
- **objem vstupů (emisí) daného kontaminantu do prostředí z průmyslu, zemědělství, městských aglomerací a dalších zdrojů**
- **význam potravin, ve které se daný kontaminant vyskytuje, z pohledu mezinárodního obchodu**

prioritní kontaminanty

- **mykotoxiny a jiné mikrobiální toxiny**
- **toxické minerální látky**
- **radioaktivní isotopy**
- **nitrososloučeniny**
- **polycyklické aromatické uhlovodíky**
- **halogenované organické sloučeniny**
- **rezidua pesticidů**
- **rezidua veterinárních léčiv**
- **další kontaminanty (ethylkarbamát, kontaminanty z obalů)**

standardy a doporučení - *Codex Alimentarius FAO/WHO*

legislativa v ČR *Zákon o potravinách a tabákových výrobcích
č. 110/1997 Sb., Vyhláška č. 298/1997 Sb*

vnímání zdravotních rizik spojených s potravinami

| pořadí | odborníci | laická veřejnost |
|---------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | mikrobiální znečištění | rezidua pesticidů |
| 2 | přírodní toxiny | průmyslové kontaminanty |
| 3 | průmyslové kontaminanty | aditiva |
| 4 | rezidua veterinárních léčiv | rezidua veterinárních léčiv |
| 5 | rezidua pesticidů | mikrobiální znečištění |
| 6 | aditiva | přírodní toxiny |

TOXINY PLÍSNÍ (MYKOTOXINY)

- toxické sekundární metabolity vláknitých hub (plísni)
- ~ 20 toxikologicky významných mykotoxinů

producenti plísně rodů *Aspergillus, Penicillium, Fusarium*

VÝSKYT

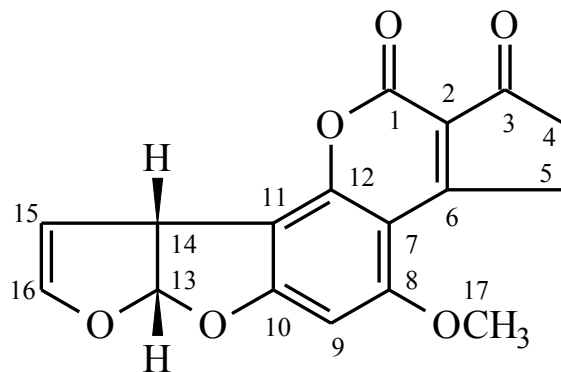
- plesnivé potraviny
- rezidua v živočišných tkáních a produktech
- výrobky získávané s využitím kulturních plísni
- produkty biotechnologií

FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KONTAMINACI

- biologické
- chemické
- prostředí (aktivita vody, teplota aj.)

aflatoxiny

- *Aspergillus* sp. (*A. flavus*, *A. parasiticus*), teplota, vlhkost (subtropické a tropické klimatické podmínky)
- aflatoxiny řady B a G
- vysoké hladiny - kukuřice, podzemnice olejná, pistácie
- nižší hladiny - mandle, vlašské ořechy, hrozinky, koření
- toxicita (hepatotoxicita, mutagenita, karcinogenita)



aflatoxin B₁

změny aflatoxinu B₁ a M₁ při zpracování

| produkt | podmínky zpracování | ztráty (%) |
|-------------------|----------------------------|-------------------|
| arašídy | pražení, 150 °C, 30 min | 20 |
| | pražení v oleji | 35 |
| výrobky z arašídů | pražení, 204 °C | 50-60 |
| podzemnicový olej | záhřev, 120°C, 10 min | 0 |
| mléko | pasterace 72°C, 45 s | 35 |
| | sterilace 115°C | 19 |

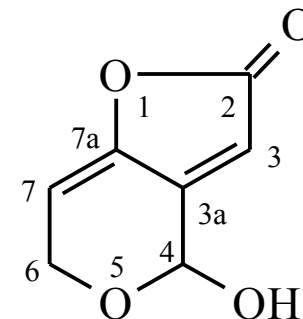
hygienické limity

| | | |
|-------|------------------|---|
| např. | obecně | 20 - 40 µg.kg ⁻¹ (suma) |
| | dětská výživa | 2 µg.kg ⁻¹ (M ₁) |
| | kojenecká výživa | 1 µg.kg ⁻¹ (M ₁) |

patulin

- *Penicillium patulinum*, *P. expansum*
- jablka, hrozny, pomeranče apod., relativně velmi běžný kontaminant koncentrátů a džusů ($< 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$)

4-hydroxy-4H-furo(3,2-c)pyran-2(6H)-on



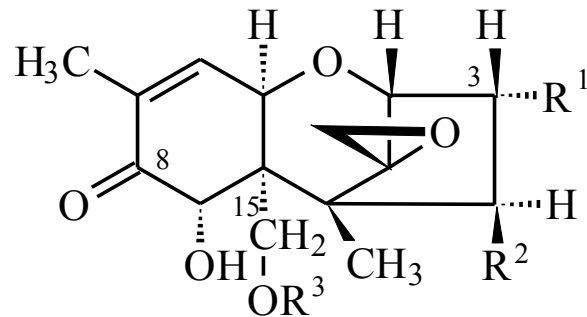
- relativně stabilní v pH 3,0-6,5
- antibiotické, antifungální, antivirové účinky vs. kancerogenita, mutagenita

změny při zpracování potravin

- skladování - pomalé snižování obsahu
- zahuštění šťávy vakuovou destilací - snížení o 25 %
- pasterace (90 °C/10 s) - snížení o 20 %
- ethanolové kvašení – rychlá degradace
- mikrovlnný ohřev - snížení o 40 - 95 %

trichotheceny

- *Fusarium* sp.
- cereálie, olejniny, pivo
- deoxynivalenol, nivalenol, T-2 toxin



deoxynivalenol, R¹ = OH, R² = H, R³ = H

TOXINY BAKTERIÍ

- exotoxiny a endotoxiny
- exotoxiny – enterotoxiny, cytotoxiny neurotoxiny **hygienické limity nejsou**

botulotoxiny

- *Clostridium botulinum*
- neurotoxiny, polypeptidy, 19 aminokyselin
- nekyselé konzervované produkty (uzeniny)
- anaerobní podmínky, pH 4,8-8,5, 30 °C
- inaktivace 80 °C/10 minut, 100 °C/sekundy
- faktory a_w , t, NaCl, dusitany

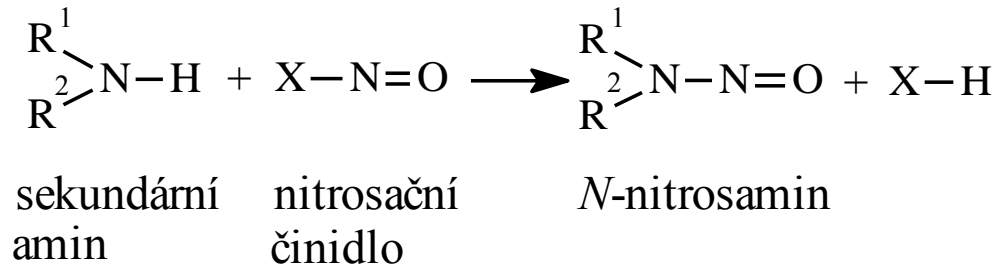
další bakteriální toxiny

- *Staphylococcus aureus*, *C. perfringens*, *Bacillus cereus*
infekce, množení zárodků a tvorba toxinů v trávicím traktu
- *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*, *S. typhimurium*
primárním zdrojem maso, mléko a vejce

NITROSOSLOUČENINY

- produkty reakce sek. aminů s nitrosačními činidly

nitrosace sekundárních aminů



- sekundární aminy: aminokyseliny, biogenní aminy aj.
- nitrosační činidla: **nitrosylový kation NO⁺**, **oxidy dusíku**
- faktory: pH, teplota, doba, katalyzátory, inhibitory reakce

klasifikace

- těkavé nitrosaminy: **N-nitrosodimethylamin**
- netěkavé nitrosaminy: **N-nitrososarkosin**

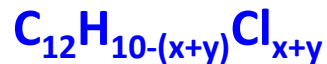
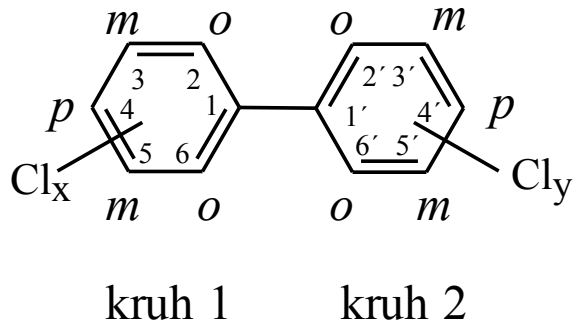
TOXIKOLOGIE

- mutagenní, teratogenní a především karcinogenní účinky

PERZISTENTNÍ ORGANOCHLOROVÉ SLOUČENINY

polychlorované bifenyly

- 209 kongenerů



($x+y = 1-10$, $x =$ počet Cl v kruhu 1, $y =$ počet Cl v kruhu 2)

FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI TECHNICKÝCH PCB

- **termostabilita a fotostabilita**
- **nehořlavost**
- **chemická inertnost**
- **vysoká permitivita a výborné teplotné vlastnosti**
- **výborná mísitelnost s organickými rozpouštědly**
- **vysoké body varu**

bioakumulace

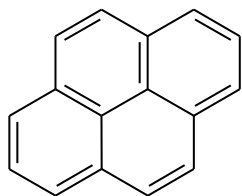
- **biokoncentrace (pasivní difúze)**
- **biomagnifikace (důsledkem přenosu potravním řetězcem)**

typické nálezy PCB v biotické složce počátkem 80. let

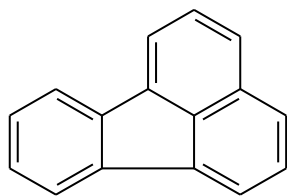
| organismus | koncentrace (mg.kg⁻¹) |
|--------------------------|---|
| vegetace | 0,001 - 0,01 |
| vodní zooplankton | 0,005 - 2,0 |
| vodní bezobratlí | 0,005 - 10 |
| ryby | 0,01 - 25 |
| mořští savci | 0,1 - 1000 (vztaženo na tuk) |
| ptáci | 0,1- 1000 (vztaženo na tuk) |
| vejce ptáků | 0,05 - 500 (vztaženo na tuk) |
| lidé | 0,1 - 50 (vztaženo na tuk) |

POLYCYKLIČKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY (PAU)

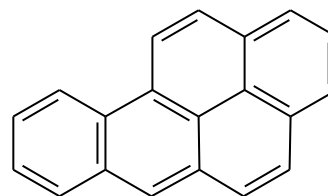
sloučeniny s 2-6 kondenzovanými benzenovými jádry



pyren



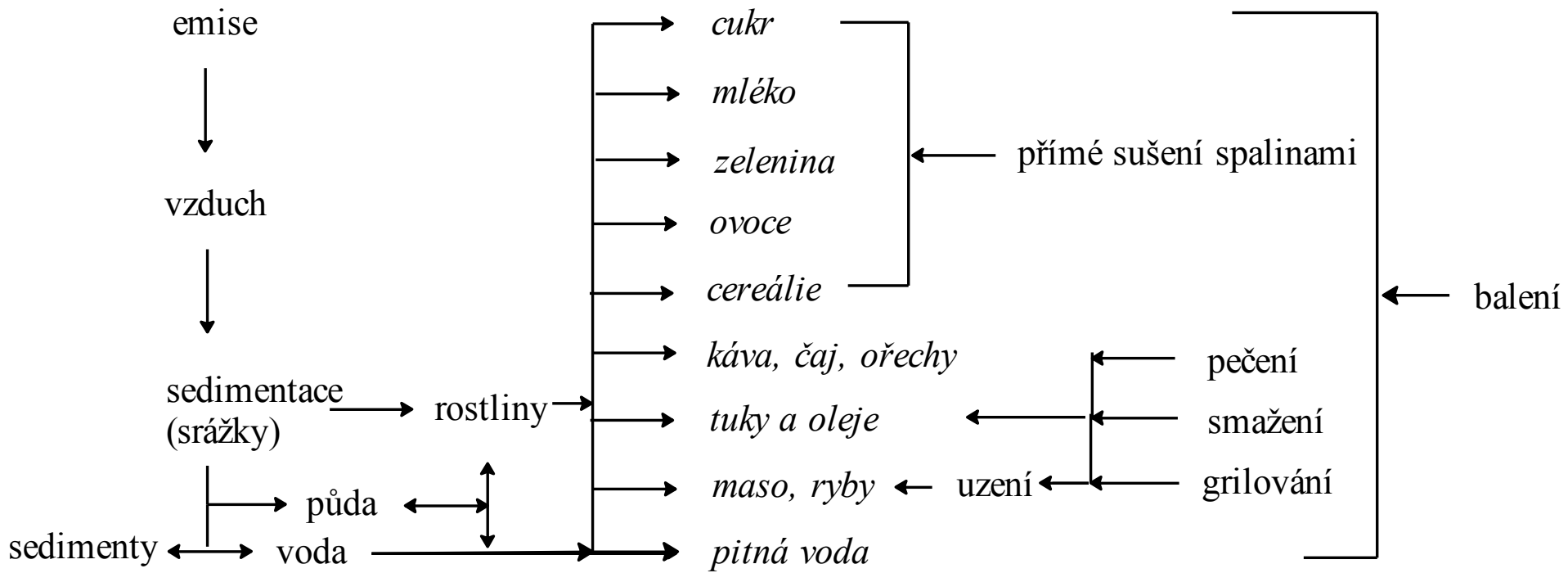
fluoranthen



benzo[a]pyren (B[a]P)

struktura běžných PAU

- vznik pyrosyntézou organické hmoty
(500-900 °C, např. spalováním fosilních paliv)
- některé mutageny, karcinogeny



možnosti kontaminace potravin PAU

PESTICIDY

- vyšší výnosy
- negativní dopady chemizace

klasifikace

- **podle cílových škodlivých činitelů**

insekticidy (hmyz)

akaricidy (pavoukovití)

fungicidy (plísně, cizopasně houby)

herbicidy (plevelné rostliny)

moluskocidy (měkkýši)

rodenticidy (hlodavci)

regulátory růstu rostlin, desikanty (kulturní rostliny)

- **podle způsobu působení**

kontaktní

systemové

požerové

respirační

podle mechanismu biologického účinku

insekticidy

- interakce s membránami buněk, neurotoxicita (perzistentní chlorované uhlovodíky)
- inhibice acetylcholinesterasy, neurotoxicita (organofosfáty, karbamáty, pyrethroidy)
- inhibice biosyntéza chitinu (estery benzoylmočoviny)

herbicidy

- interference s biosyntézou nukleových kyselin (fenoxyalkanové a benzoové kyseliny)
- interference s fotosyntézou (triaziny, uracily)
- reakce s membránami buněk (bipyridylové)
- retardace klíčení (nitroaniliny)

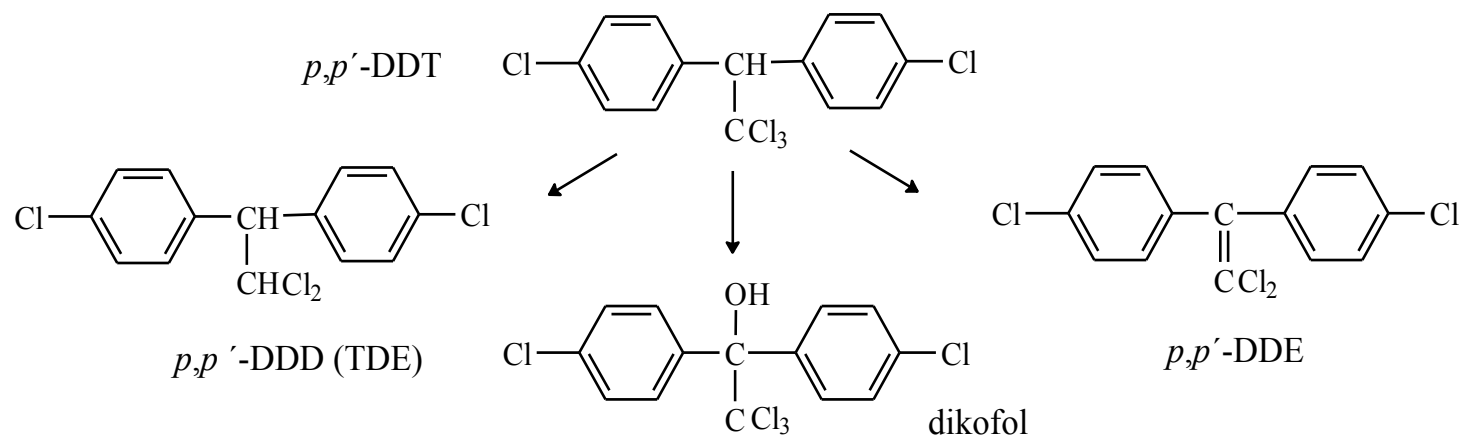
fungicidy

- inhibice enzymových systémů (ethylenbisdithiokarbamáty, ftalimidy)
- interference s biosyntézou DNA (benzimidazoly)

PERZISTENTNÍ CHLOROVANÉ UHLOVODÍKY

kontaktní insekticidy

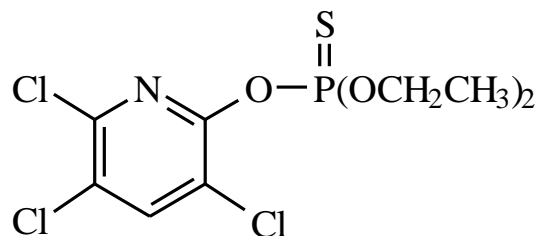
DDT, aldrin, dieldrin, toxafen, heptachlor, hexachlorbenzen (HCB), γ -HCH, lindan, hexachloran, pentachlorfenol



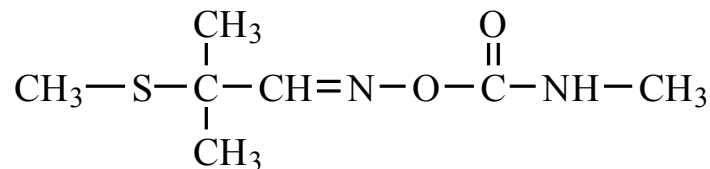
produkty transformace p,p' -DDT

MODERNÍ PESTICIDY

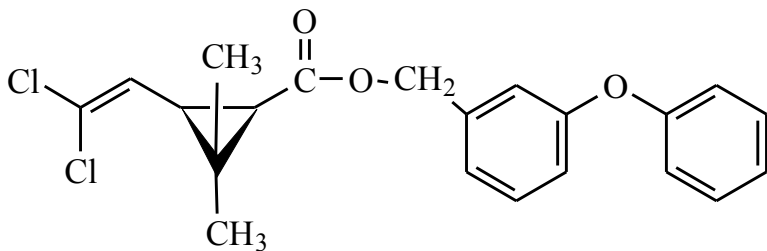
insekticidy



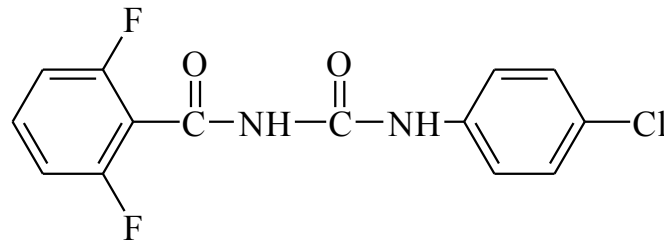
chlorpyrifos (organofosfát)



aldikarb (karbamát)



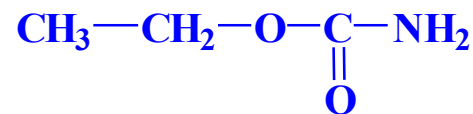
permethrin (pyrethroid)



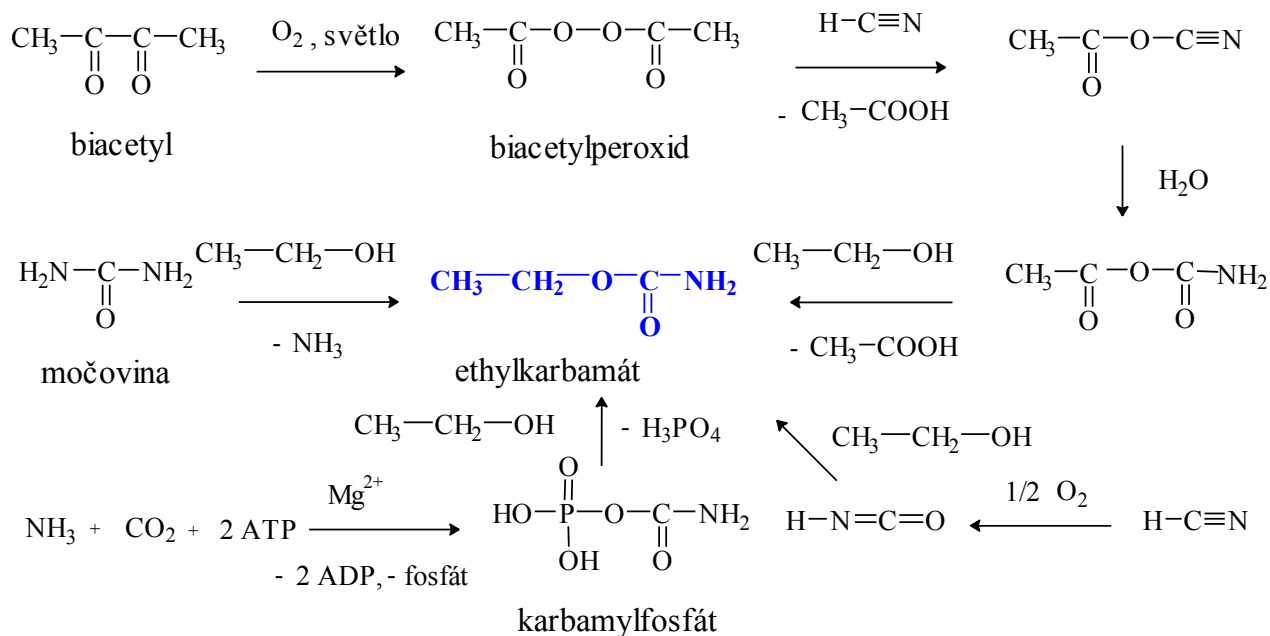
diflubenzuron (estery benzoylmočoviny)

další kontaminanty

ETHYLKARBAMÁT



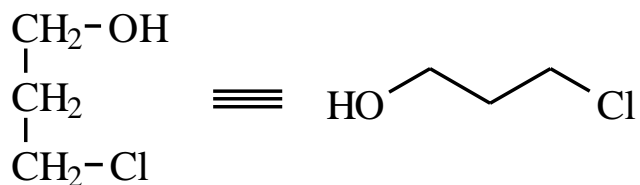
- přirozená složka fermentovaných výrobků
- potenciální lidský karcinogen
- hygienické limity pro víno, ovocné destiláty



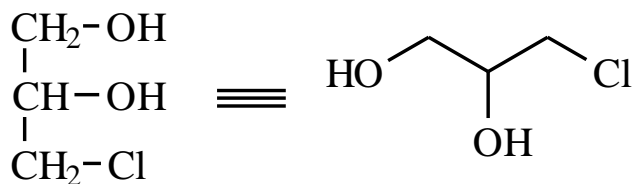
| poživatina | obsah v $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
|---|--|
| potraviny | |
| chléb | 1-12 |
| jogurt, sýry | 0-3 |
| sojová omáčka | 7-18 |
| čaj, citrusové džusy | 0,1-2 |
| vinný a ovocný ocet | 1-10 |
| alkoholické nápoje ^{a)} | |
| pivo | 1 (0-18) |
| stolní víno | 10-12 (0-102) |
| sherry | 62-82 (18-209) |
| porto (madeira) | 54-93 (7-254) |
| saké a rýžové víno | 214 (10-904) |
| likéry | 14-118 (0-4000) |
| vodka (gin) | 0-1 (0-9) |
| whisky | 32-51 (0-168) |
| whisky (bourbon) | 180 (0-1719) |
| rum | 13-27 (0-114) |
| brandy, ovocné | 21-1116 (0-12000) |
| brandy, vinné | 39-47 (0-185) |

Chlorpropanoly

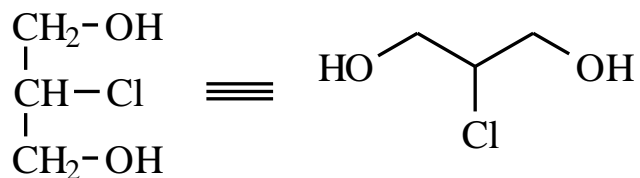
skupina tříuhlíkatých alkoholů a diolů s 1 nebo 2 atomy chloru



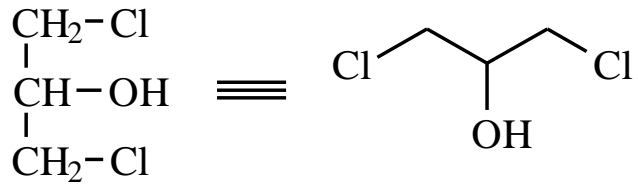
3-chlorpropan-1-ol



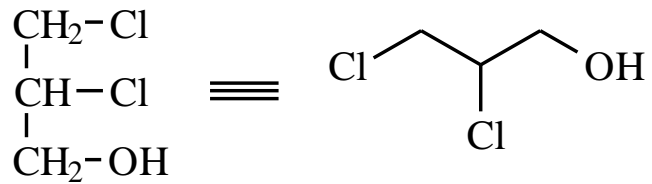
3-chlorpropan-1,2-diol (3-MCPD)



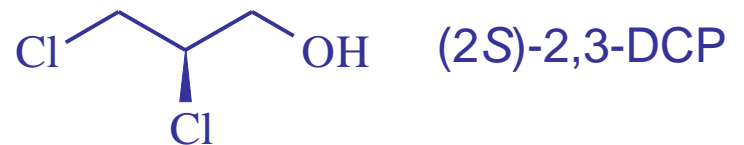
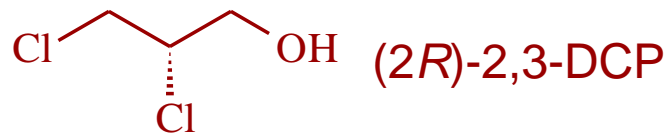
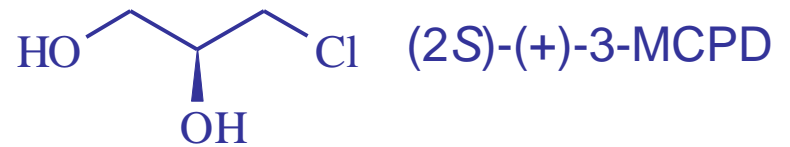
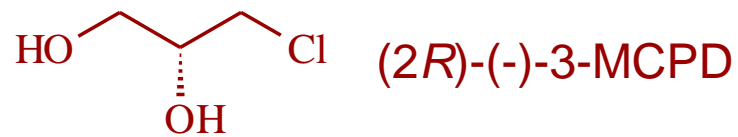
2-chlorpropan-1,3-diol (2-MCPD)



1,3-dichloropropan-2-ol (1,3-DCP)

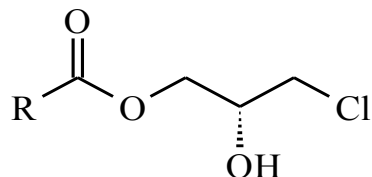


2,3-dichloropropan-1-ol (2,3-DCP)

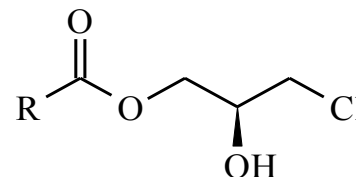


Estery chlorpropanolů

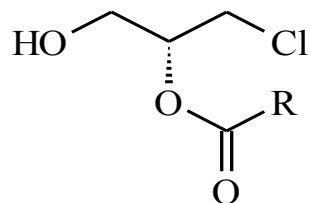
monoestery 3-MCPD s mastnými kyselinami



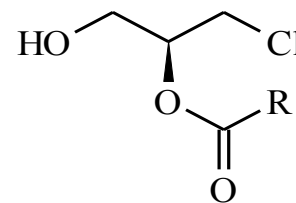
(2R)-1-acyl-3-chloropropan-1,2-diol



(2S)-1-acyl-3-chloropropan-1,2-diol

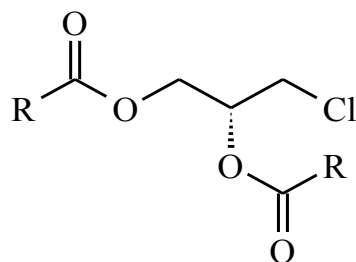


(2R)-2-acyl-3-chloropropan-1,2-diol

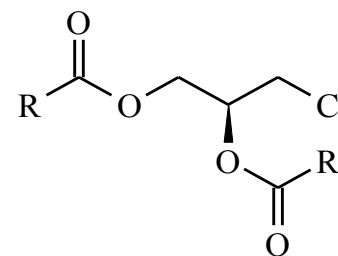


(2S)-2-acyl-3-chloropropan-1,2-diol

diestery 3-MCPD s mastnými kyselinami



(2R)-1,2-diacyl-3-chloropropan-1,2-diol



(2S)-1,2-diacyl-3-chloropropan-1,2-diol

7 skupin esterů



stovky individuálních sloučenin

Výskyt chlorpropanolů a jejich esterů

Hydrolyzáty bílkovin

1. chemické (kyselé) hydrolyzáty pocházející z Evropy
2. enzymové hydrolyzáty původem z Dálného Východu

Chlorpropanoly

3-MCPD : 2-MCPD : 1,3-DCP : 2,3-DCP = 1000:100:10:1

3-MCPD 100-800 mg/kg

2-MCPD 10-90 mg/kg

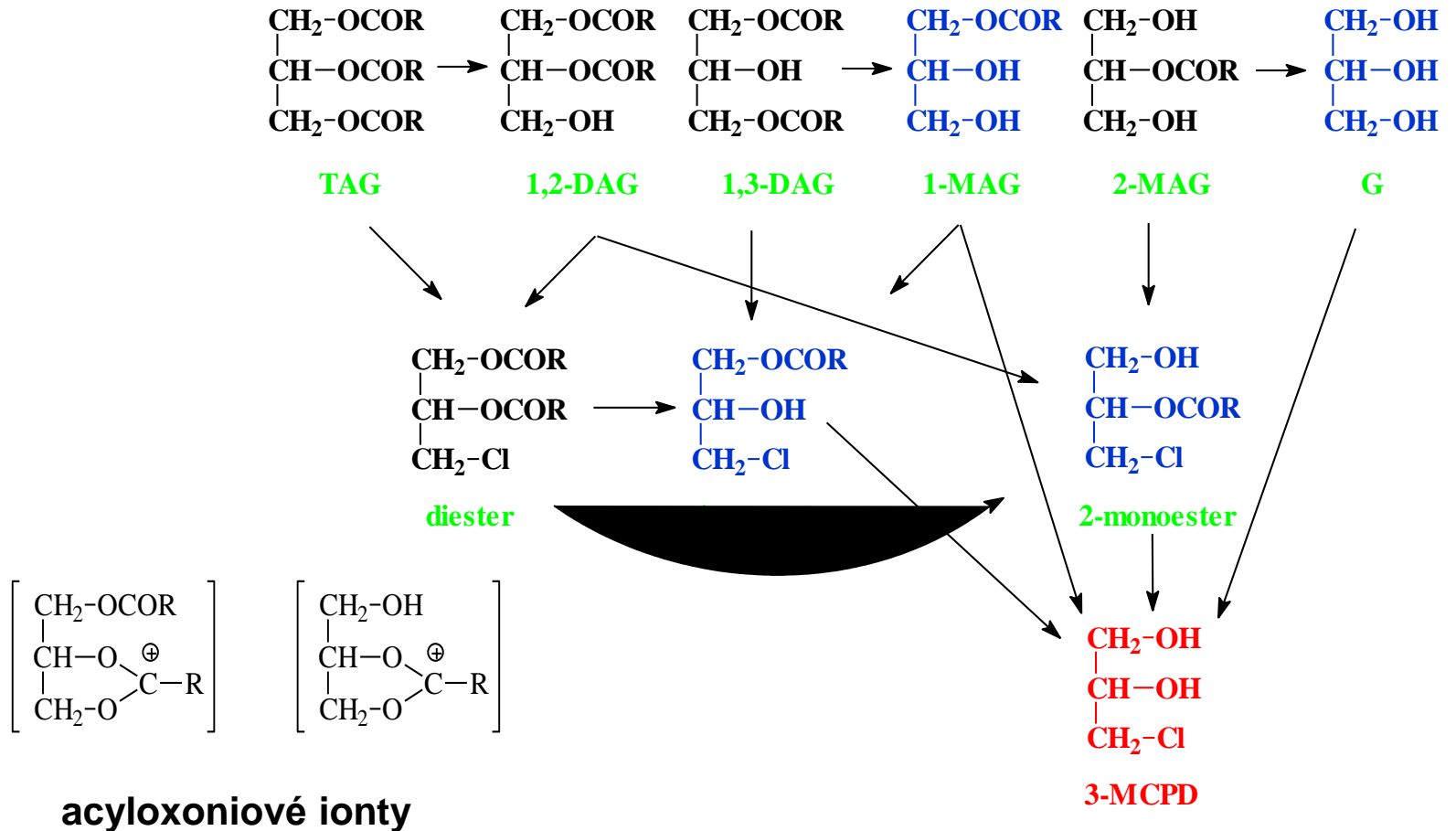
1,3-DCP 0,1-6 mg/kg

2,3-DCP 0,01-0,5 mg/kg

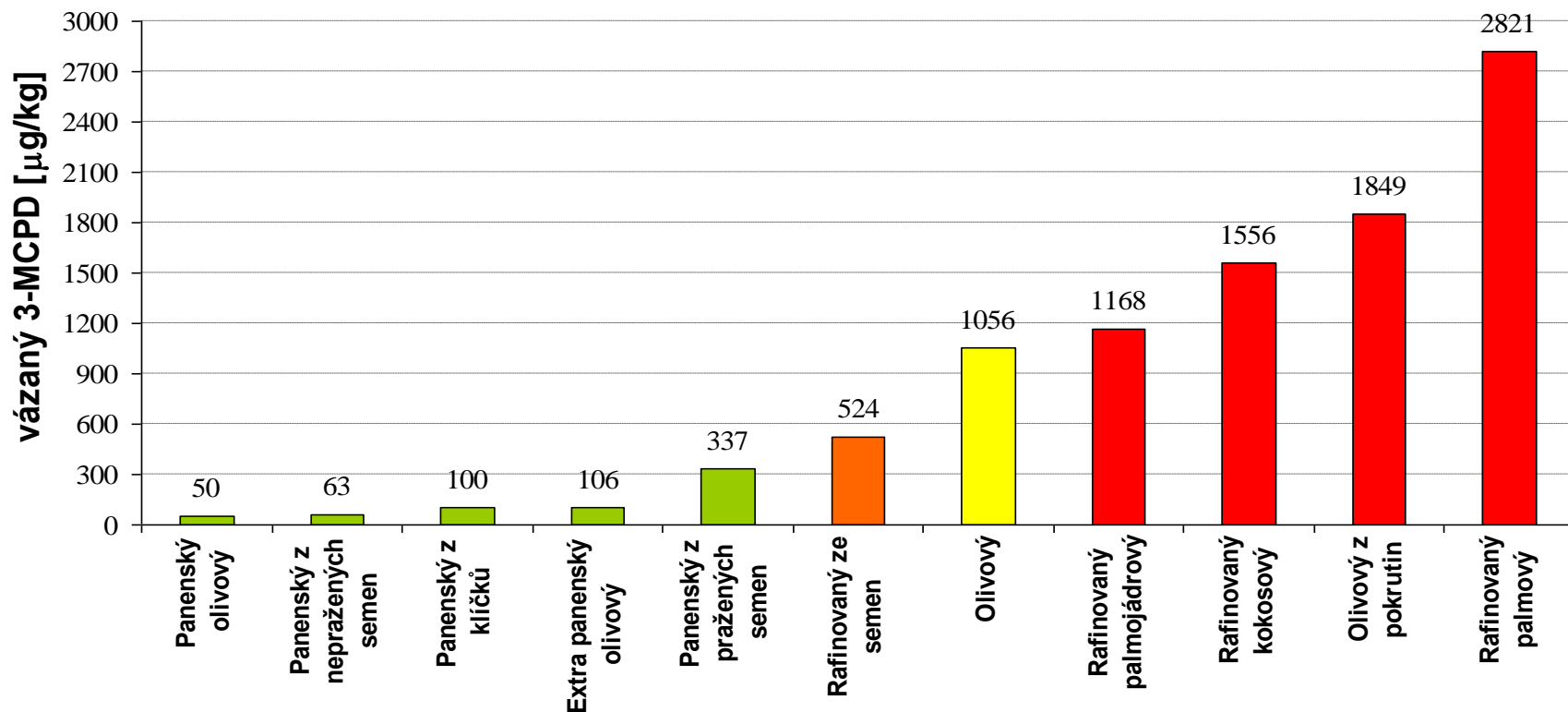


Vznik a degradace

reakcí s chloridovými ionty :



Estery 3-MCPD v rostlinných tucích a olejích



Zelinková Z., Svejková B., Velíšek J., Doležal M.: Fatty acids esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. Food Addit. Contam., 23, 1290-1298 (2006)

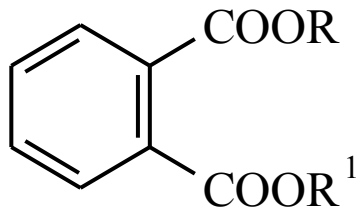
KONTAMINANTY Z OBALOVÝCH MATERIÁLŮ

korozí, migrace

- **kovy**
- **sklo a keramika**
- **papír**
- **dřevo**
- **polymerní materiály**
 - rezidua výchozích látek**
 - rezidua pomocných látek (aditiv)**
 - rezidua produktů degradace nebo aditiv**

FTALÁTY

- změkčovadla plastických hmot
- všudypřítomné organické kontaminanty
- možné teratogenní, karcinogenní účinky
- estrogenní aktivita
- hygienické limity, přípustné množství pro lihoviny $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ (suma DBP, DEHP)



dibutylftalát, $R = R^1 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

bis(2-ethylhexyl)ftalát, $R = R^1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

výskyt v potravinách

- **kontaminace surovin a meziproduktů**
- **kontaminace hotových výrobků z obalů**

faktory ovlivňující migraci

- **druh polymerního obalového materiálu**
- **druh potravin**
- **teplota**
- **doba kontaktu**
- **množství tuku v potravine aj.**